研究成果報告書 科学研究費助成事業

平成 30 年 6 月 2 5 日現在

機関番号: 23701

研究種目: 挑戦的萌芽研究 研究期間: 2016~2017

課題番号: 16K15100

研究課題名(和文)超機能性アルコール系有機ハイドライド法の開発と芳香核還元反応への応用

研究課題名(英文)Development of super functional alcoholic chemical hydride method and its

application to the catalytic reduction of aromatic nuclei

研究代表者

佐治木 弘尚(Hironao, Sajiki)

岐阜薬科大学・薬学部・教授

研究者番号:50275096

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文):常温で液体の「有機ハイドライド」を水素運搬・貯蔵物質(水素キャリア)として利用する技術開発が水素エネルギー社会に向けて検討されている。今回、イソプロパノールをはじめとするアルコール類からの脱水素反応活性が劇的に向上する事を見いだし、「マイクロ波をエネルギー源とした連続フロー装置」と組み合わせることで、定量的に進行するアルコール類の活性炭担持型白金族触媒的脱水素反応として確立した。さらに、反応系中に共存する芳香族化合物に、イソプロパノールの水素を直接転写する方法論の確立にも成功し、外部からの水素添加を必要としない芳香核水添反応を開発した。

研究成果の概要(英文): The development of new hydrogen production methods has been widely studied to establish safe, efficient and environmentally friendly alternative energy resources. Hydrogen gas can be conventionally produced by a steam reforming of methane under harsh reaction conditions with CO2 generation. Alcohols are prospective candidates as CO2-free hydrogen storages since the dehydrogenation from alcohols relatively easily proceeds of low energy. We have found that the dehydrogenation of alcohol could smoothly and quantitatively proceed by the use of a heterogeneously catalyzed flow reaction system with microwave irradiation as a direct-heating source. The combination of flow reaction system and microwave irradiation extremely effectively facilitated the hydrogen production in comparison with the batch system.

Furthermore, we have also developed an efficient hydrogenation method of aromatic nuclei via the direct hydrogen transfer process from 2-propanol without external addition of hydrogen gas.

研究分野: 有機化学

キーワード: 白金炭素 水素キャリアー アルコール 水 水素製造 ケミカルハイドライド メチルシクロヘキサ ン マイクロ波

1.研究開始当初の背景

水素は有機合成化学における金属触媒の 活性化剤や還元剤として広く利用されると ともに、最近では化石燃料に代わる地球温暖 化ガスフリー次世代エネルギーとして燃料 電池や水素自動車への応用が注目されてい る。水素はメタンの水蒸気改質法により工業 的に製造されているが、エネルギーを要する ことと CO₂の副生が問題である。一方、水素 を有機化合物に貯留して必要に応じて化学 的手法で取り出す技術の開発も盛んに研究 されている(有機ケミカルハイドライド、水 素キャリア)。メチルシクロヘキサン (MCH) が注目されており、実用化に向けた検討が進 められているが、吸熱反応である脱水素工程 でエネルギーを必要とする点と、3 分子の水 素を放出した後のトルエンが共鳴安定化さ れているため、再還元に高圧水素と共に、や はりエネルギーが必要であるなどの問題が 残る。ところで、イソプロパノール(i-PrOH) が、プラチナ炭素 (Pt/C) 触媒的に効率良く 脱水素され、共存する還元性官能基を水素化 できることはよく知られているが、我々は水 を(共)溶媒とすると反応性が劇的に向上す る事を見いだし、これを利用して、アルコー ル類の「水を溶媒」とした、穏和な活性炭担 持型触媒的脱水素反応を確立した(Green Chem. 2014, 16, 3439; Adv. Synth. Catal. 2015, 357, 1205)。この際 2 級アルコールからは 1 分子の水素が放出されてケトンが、また、1 級アルコールからは最初の脱水素で生成し たアルデヒドがアルカリ条件下で水和を受 けて、さらに脱水素されカルボン酸が生成し 2 分子の水素を取り出すことができる。本申 請研究ではアルコールを水素キャリアとし て水素を直接他の有機化合物に転写する簡便 な方法論を開発し、芳香核還元反応などアルコ ール以外の有機ハイドライドを効率良〈合成(水 素を貯蔵)する反応開発を推進する。

2.研究の目的

(1)目的1

第1級アルコールから2分子の水素が発生し、 カルボン酸に効率良く変換される。MeOHを 水素源とすると、ホルムアルデヒドを経て2 度目の脱水素でギ酸ナトリウムが生成、さら に脱水素されて重曹に変換し、3分子の水素を 取り出すことができる。EtOH、MeOH、エチ レングリコール水溶液も、分子内に保持する 水素の容量が多いため効率的である。しかし、 当初の計画では、1級アルコールの水素キャリ アとしての利用を中心においていたが、1級ア ルコールから2~3分子の水素を取り出すとカ ルボン酸あるいは二酸化炭素に変換されるた め、これらの生成物をもとのアルコールに復 元して、有機ハイドライド、すなわち水素貯蔵 容器として使用することが困難になる。これ に加えて、研究を進める過程で様々な弊害が 生じたため、フロー循環システムによる連続 水素製造法に使用するアルコールは、1分子当 たりの水素保有量は少ないものの、脱水素反

応後にアセトンに変換され、アセトンからアルコールへの還元的変換も工業的に実施されている*i-*PrOHが適当であるとの結論に至り、これを基質として、加熱やマイクロウェーブ等による活性化を基盤とした効率的脱水素反応の確立を目指してを検討を進めた。

(2)目的2

シクロヘキサン環の化学修飾は困難である が、官能基化した芳香環を水素化することで 解決できる。しかし、芳香環は共鳴安定化し ているため高温高圧条件が必須である。我々 は、i-PrOH/H2Oの混合溶媒中Pt/Cと鉄粉を混 合触媒として反応すると、芳香核還元反応が 進行する事を見いだしている。この反応では 反応中の水素ガスの発生はほとんど認められ ず、水素はi-PrOHから芳香環に直接転写され ていると考えている。トルエンを基質とすれ ば、現在有機ハイドライドとしての実用化が 進んでいるMCHの穏和な合成法として適用 できる点も、実用性を視野に入れた成果の一 つである。この反応の場合、MCHとして蓄え られる水素はプロピレンに水和した水に由来 しており、環境に優しい有機ハイドライドを 製造できる。

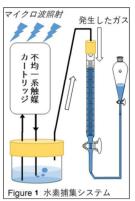
3 . 研究の方法

(1)目的1 マイクロ波加熱を利

用したフロー式連続 的水素捕集法の確立 必要最小量のマイ クロ波を昭射しなが

クロ波を照射しながら反応液をフロー装置に循環送液し、連続的に反応させるシステムを構築する(Figure 1)

(Figure 1)。 (2)目的2



アルコールから脱水素した水素による、ベン ゼン環等の芳香核還元 (水素貯蔵) 反応

Pt/C- i-PrOH -H₂O を組み合わせた核還元反応 は、ステンレススチール封管中では効率良く 進行するが、フラスコなどのガラス容器中で は、Fe 粉末を共存させないと全く反応しない。 従って、不均一系白金族触媒と、他の金属種 との組合せが極めて重要な鍵となる。「複数 の触媒の組合せ」、「触媒と金属単体の組合 せ」、「水素源となるアルコールの種類」、「金 属以外の添加物による反応加速効果」を順次 詳細に検討して、最適条件を探索する。また、 <u>本核還元の反応機構</u>の解明に向けた検討を 実施する。特に電子移動やラジカル反応の関 与が推測されるので、一電子補足剤やラジカ ルスカベンジャーの添加効果を詳細に検討 すると共に、EXAFTS などの分析装置を最大 限に生かして、金属の形状や電子状態を確認 する。

4. 研究成果

(1)目的1

マイクロ波照射装置

マグネトロン発振器を使用するオーブン

型照射機は、2.45 GHz を中心とするマイクロ波を使用するが、マイクロ波加熱の効率は、反応系を構成する化合物や組成、すなわち加熱される反応系の誘電特性により大きな影響を受ける。反応系の誘電特性は系の温度のではよっても変化するため、単一周によりないが低下する場合、昇温や反がある。本研究では、照射場の電磁界分追しがある。本研究では、照射場の電磁界分近がある。本研究では、照射場の電磁界分近がある。本研究では、照射場の電磁界分によがある。本研究では、照射場の電磁界分によがある。本研究では、照射場の電磁界分によがある。本研究では、照射場の電磁界が可能とない数に最適な単一周波数(共振周波数)のマイクロ波(シングルモード)照射が可能となる装置を使用した。

反応管の開発

本研究では、反応溶媒の誘電特性に合わせて3種類の反応管を適宜使い分けている(直管二種と直蛇複合管)。アセトニトリルなど誘電率の大きな溶媒とトルエンなど誘電率が小さな溶媒で二種類の直管を区別して使用した。

石英ガラスフィルター付きガラス管[直管、 内径 (ca. 3 mm)]に、ガラスビーズと乾燥 した 5 wt% 粒状活性炭担持型白金触媒 (5% Pt/CB, 206 mg) を充填し、フロー反応中に動 かないように脱脂綿で強く固定した。この触 媒カートリッジに、塩基性 MeOH 水溶液 [MeOH/水/水酸化ナトリウム (1/1/0.2,物 質量比)]を、75 W のマイクロ波照射下連続 的に移送したところ、反応系の温度が 77°C まで上昇し、2 時間で 28.3 mL の水素ガスを 含む気体が発生した。しかし、この検討で照 射されたマイクロ波の周波数は、日本国内の 電波法で許容されている 2.40-2.50 GHz を大 きく外れており、効率的な加熱ができないこ とが判った。MeOH からの脱水素に関する先 行研究では、脱水素の進行には 100 ℃ 程度の 加熱が必要であることが示されていること から、MeOH、水、そして水酸化ナトリウム の混合比をスクリーニングして、溶液にマイ クロ波が効率良く吸収される共振周波数を 調査した。その結果、5% Pt/CB が充填された カートリッジを使用した場合には、水酸化ナ トリウムを添加すると、MeOH と水の混合比 に関わらず、至適な共振周波数が得られない ため効率的加熱が困難であることが判った。 自由電子が豊富な系は、マイクロ波を反射す ることが知られているため、触媒金属あるい はイオン性反応液を使用した系では共振周 波数が得られなかったものと考察している。

詳細な検討の結果、MeOHの脱水素には塩基が必須であるが、塩基性条件ではマイクロ波加熱効率が上がらないため、中性条件で進行するアルコールの脱水素反応、すなわち、第一級アルコールよりも容易に触媒的脱水素反応が進行する第二級アルコール、例えばi-PrOHを水素キャリアとする手法を開発、する方向で再度検討することとした。また、イオン性あるいは自由電子が豊富な物質はマイクロ波による効率的加熱が困難であることから、今後触媒担体としては、有機金属構

造体やアルミナといった金属成分を含有するものよりも活性炭由来の素材を検討することにした。

i-PrOH を使用する脱水素反応

i-PrOH は脱水素反応により一分子の水素ガスを放出するため、水素貯蔵密度は 26 kg-H2 m⁻³ となり MCH(47 kg-H2 m⁻³)よりも少ないが、i-PrOH からの脱水素は MCH よりも容易に進行する(吸熱が小さい)ため、エネルギー的に効率の良い方法論の開発が期待される。また、アセトンを還元して i-PrOHを再生する工業的プロセスも三井化学(株)により確立されており、工業的規模で合成されているため、有機ハイドライドとしてのリサイクルも見込まれる。

直蛇複合管に 5% Pt/CB (80 mg)を充填した触媒カートリッジに、反応液が繰り返し移送されるようにした (Figure 2)。発生した気体は蒸留水入り洗気瓶で洗浄した後、ガス採取管に分取し、ガスクロマトグラフィー(熱電導度型検出器, GC/TCD)で組成及び水素ガス純度を分析した。

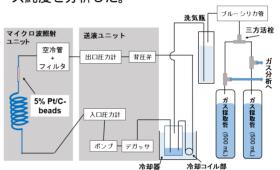


Figure 2: 水素製造システム

i-PrOH/M (5:1, mol/mol)を、2.0 MPa 背圧下、10 W のマイクロ波を照射しながら触媒カートリッジに 0.4 mL min $^{-1}$ で循環移送したところ、反応系は極めて効率良く加熱され(166 °C)、6.5 時間で 2.78 L の気体が発生した。リザバー内の反応液を 1 H NMR で解析したところ、90%の基質(i-PrOH)がアセトンに変換されていた。捕集したガスの GC/TCD分析では、水素ガス純度は 96%であり、副生ガスとしてメタン、プロパン、二酸化炭素が検出された (Figure 3)。

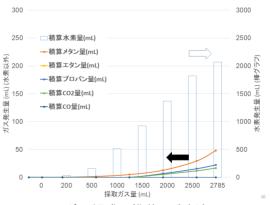


Figure 3 ガス組成の推移 [反応液: i-PrOH+ H₂O = 5:1 (mol/mol)]

詳細は割愛するが、副生ガスにより水素純 度が低下するのは、i-PrOH の脱水素で生成す るアセトンが反応管に循環移送され、熱的・ 触媒的に分解されている可能性が指示され た。そこで、シリンジポンプからリザバーに i-PrOH を随時外部添加する系を構築し、リザ バー内のアセトン濃度が上昇しないように 調整した。5% Pt/CB (80 mg) が充填された カートリッジに、2.0 MPa の背圧下、i-PrOH を 0.4 mL min⁻¹で連続送液した。さらに、リ ザバーに i-PrOH を、シリンジポンプを使用し て 0.2 mL min⁻¹ で連続添加した。この操作に より反応液の i-PrOH の濃度は脱水素が進行 してもほぼ一定に保つことができる。その結 果、温度が 150 °C まで上昇し、3.5 時間の循 環送液で 2.32 L の水素が発生した。 反応開始 から反応終了までの水素の純度は 98%であ り、予期した通り、アセトンの濃度を低く保 つ(i-PrOHの濃度を保持する)ことで、水素 ガスの純度が向上した。

さらに、i-PrOHを反応管にただ一度だけ通過させた場合(単回送液)には、純度 100%の水素が得られた。これらの検討から、i-PrOHの循環送液により副生するガスは、i-PrOHの脱水素により生じたアセトンが再度反応管に流入することで、熱分解あるいは触媒的な分解により生成したものと結論した。さらに、本反応系は、触媒活性の低下なく、少なくとも9時間の水素の連続製造が可能である。

対照実験として、触媒を充填することなく *i*-PrOH を 10 W のマイクロ波を照射しながら循環送液したところ水素は発生しなかった。さらに、白金が担持されていない活性炭を充填して同様に実験したが、極微量の水素が発生したが、基本的に触媒金属が共存しないと反応はほとんど進行しないため Pt 触媒は必須である事が判った。

なお、この反応は i-PrOH 等のアルコールだけでなく、MCH からの脱水素にも適用できることが、最近の研究により明らかになりつつある。例えば、200~mL の MCH を 10~W の MW を照射しながら 15~時間循環しても、触媒活性の低下は認められず、38.7~mL の水素を取り出すことができ、 $TON~\text{total }77369~\text{total }200~\text{total }200~\text{to$

マイクロ波が触媒や基質に及ぼす作用の本質、すなわちメカニズムは今後さらに深く研究する必要がある。同時に、さらなる効率向上を目指して研究展開したいと考えている。

(2)目的2

水素ガスは引火性を示すため、消防法や高圧ガス保安法の規制下にあり、ボンベ封入など厳正な管理が必須である。常温常圧で液体の、メチルシクロヘキサン(MCH)に代表される環状脂肪族化合物を水素キャリアとした有機ケミカルハイドライド法が、新しい水素ガス輸送手段として検討されている。脱水素反応により国内で MCH から水素を取り出

し、反応後のトルエンを海外の天然ガス資源が豊富な地域で接触水素化して MCH を再生成するというサイクルである。しかし上述したように、MCH から水素を取り出してトルエンに変換する脱水素反応は、約 205 kJ/molの吸熱反応であり、大きなエネルギーが必要となるだけでなく、共鳴安定化したトルエンの芳香核還元も、高温高圧などのドラスティックな接触還元条件を必要とする。しかは、水素ガスを使用せずに穏和な条件下で核還元が達成できれば、国内ですべてのサイクルを実施し、運搬コストを大幅に削減したシステムの構築が可能となる。

当研究室をはじめ、多くの研究グループが 不均一触媒的に進行する芳香核還元反応の 研究開発を報告しているが、共鳴安定化を破 壊するために、強力な反応条件を必要とする 報告例が多い。常圧で核還元が進行する報告 もあるが、基質がフェノール誘導体に限定さ れるとともにヒドロキシ基の脱離を伴う (Ohta et al., Chem. Commun. 2015, 51, 17000-17003)。我々は入手容易な活性炭担持 型不均一系触媒である Rh/C または Ru/C が芳 香核還元反応の触媒として適していること を示しており、フロー式反応にも応用した (Sajiki et al., Chem. Eur. J. 2009, 15, 6953-6963; Eur. J. Org. Chem., 2015, 11, 2492-2497)。しかし、いずれにしても水素ガ スの外部添加を必要としており、より安全・ 簡便で選択的な核還元反応の開発が望まれ ていた。

我々は、Rh/CやPd/Cが第二級並びに第一級アルコールの脱水素型酸化反応を水中にて効率良く触媒することを報告している(Scheme 1)。

Scheme 1

この反応を応用して、反応系中でアルコールから水素ガスを用事調製する方法を検討したところ、ステンレス封管中で安価な第二級アルコールである *i-PrOH* を水素源とした<u>芳香核還元</u>反応が進行することを見出し報告した (Scheme 2)。

Scheme 2

Adv. Synth. Cat. 2015, 357, 3667.

反応は、Pt/C を懸濁した i-PrOH と水の混合溶媒中、芳香族化合物をステンレス封管内で100 °C に加熱撹拌するのみで容易に進行し、対応するシクロヘキサン誘導体が効率良く生成する。水素ガスを外部添加する必要がなく安全性が高い。しかし、ガラス封管を反応容器としたところ、核還元反応が全く進行し

ないことが判明した。ステンレスは主としてFe、Ni、Crで構成され、Mnや Moが微量成分として混入している。従って、本核還元反応では、いずれかの金属が反応の促進に関与しているものと考え、ガラス封管中で金属粉の添加効果を確認したところ、ステンレスの主成分である Fe が核還元に関与していることが判明した。

本反応は基質適用性も高く、触媒量の鉄粉を共存させるのみで、ガラス封管中でも、ステンレス封管中の反応と遜色のない結果が得られた。さらに、反応が進行しても容器内圧はほとんど上昇することもないため、冷却管を装備したフラスコや試験管を反応容器として使用することもできる。

以上、ゼロ価の鉄を共触媒とした、i-PrOHと水の混合溶媒中で進行する、一般性ある芳香核還元反応を確立することができた。この反応では、水素ガスの内部添加を全く必要としないばかりか、水素ガスの発生もほとんど確認されないため、きわめて安全性の高い穏和な核還元法である。詳細なメカニズムについては、反応前後の金属構造解析を進めており、XANESや偏極中性子反射率の測定と解析を中心において、鉄と白金の役割を含めた反応機構の解明研究を継続する予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に は下線)

〔雑誌論文〕(計 5件)

1 Mild and Direct Multiple Deuterium-Labeling of Saturated Fatty Acids

Tsuyoshi Yamada, Kwihwan Park, Naoki Yasukawa, Kosuke Morita, Yasunari Monguchi, Yoshinari Sawama and <u>Hironao Sajiki</u>

Adv. Synth. Catal., 2016, 358, 3277-3282

2 Disiloxane Synthesis Based on Silicon-Hydrogen Bond Activation Using Gold and Platinum on Carbon in Water or Heavy Water Yoshinari Sawama, Masahiro Masuda, Naoki Yasukawa, Ryosuke Nakatani, Shumma Nishimura, Kyoshiro Shibata, Tsuyoshi Yamada, Yasunari Monguchi Hiroyasu Suzuka, Yukio Takagi and Hironao Sajiki

J.Org.Chem. 2016, 81, 4190-4195

3 アルコールを水素源とした水中で進行する不均一系触媒的環境調和型反応の開発 澤間善成,佐治木弘尚

触媒 2017, 59, 15-19

4 A practical method for heterogeneously-catalyzed Mizoroki–Heck reaction: flow system with adjustment of microwave resonance as an energy source

Tomohiro Ichikawa, Masahiro Mizuno, Shun Ueda, Noriyuki Ohneda, Hiromichi Odajima, Yoshinari Sawama, Yasunari Monguchi, and Hironao Sajiki

Tetrahedron 2018, 74, 1810-1816

5 Highly-Functionalized Arena Synthesis Based

on Palladium on Carbon-Catalyzed Aqueous Dehydrogenation of Cyclohexadienes and Cyclohexenes

Naoki Yasukawa, Hiroki Yokoyama, Masahiro Masuda, Yasunari Monguchi, <u>Hironao Sajiki</u> and Yoshinari Sawama

Green Chem. 2018, 20, 1213-1217

[学会発表](計22件)

1 市川智大、水野将弘、上田舜、横澤早織、大根田訓之、大野良伸、小田島博道、澤間善成、門口泰也、佐治木弘尚

不均一系パラジウム触媒とマイクロ波を利用したフロー式溝呂木 - Heck 反応

日本プロセス化学会 2016 サマーシンポジウム (一般講演、2016年)

2 浅井 彰太, 澤間 善成, 森田 康介, 門口泰也, 佐治木弘尚

第1級アルコールからの Pd/C 触媒的脱水素 反応を利用した水素合成法

第 5 回 JACI/GSC シンポジウム (一般講演、 2016 年)

3 服部倫弘、大上宏樹、澤間善成、門口泰也、佐治木弘尚

水中で進行するカルボニル化合物のルテニウム触媒的炭素—炭素結合開裂反応

第 47 回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会(一般講演、2016年)

4 服部倫弘、澤間善成、門口泰也、<u>佐治木</u> <u>弘尚</u>

ホルムアルデヒドを炭素源とした芳香環の パラジウム触媒的メチル化反応

日本病院薬剤師会東海ブロック・日本薬学会東海支部 合同学術大会(一般講演、2016年)

5 上田舜、服部倫弘、高倉稜弥、澤間善成、 門口泰也、佐治木弘尚

芳香族アルデヒド類を炭素キャリアとした クロスカップリング反応

日本病院薬剤師会東海ブロック・日本薬学会 東海支部 合同学術大会(一般講演、2016年)

6 澤間善成,山田強,朴貴煥,安川直樹, 門口泰也,<u>佐治木弘尚</u>

飽和脂肪酸やアクリル酸類の多重重水素標 識法

第 42 回反応と合成の進歩シンポジウム (一般講演、2016年)

7 佐治木弘尚

連続精密合成を指向した不均一系触媒反応 の開発

第 119 回触媒討論会 (招待講演、2017年) 8 朴貴煥、澤間善成、山田強、門口泰也、 佐治木弘尚

アクリル酸やメタクリル酸類の多重重水素 標識化

第 119 回触媒討論会 (一般講演、2017年) 9 市川 智大、水野 将弘、上田 舜、大根 田 訓之、小田島 博道、澤間 善成、門口 泰 也、<u>佐治木 弘尚</u>

マイクロ波加熱を利用した不均一系触媒的 フロー式溝呂木-Heck 反応

日本化学会 第 97 春季年会 (一般講演、2017

年)

10 佐治木弘尚

不均一系遷移金属触媒が媒介する新たな C-H / O-H 結合活性化法の開発と有機合成化学への応用

学習院大学理学部 特別講演会(招待講演、 2017年)

11 佐治木弘尚

不均一系触媒が媒介するマイクロウェーブ 応用フロー反応の開発 C-C 結合形成反応と アルコールの脱水素反応への応用

富士フローケミストリーフォーラム(招待講演、2017年)

1 2 佐治木弘尚

不均一系触媒とフロー合成

産総研触媒化学融合センター講演会(招待講演、2017年)

13 佐治木弘尚

アルコールと水を水素源とした不均一系触 媒的還元反応の開発と水素製造法としての 応用

ファインケミカルズ研究会 第 99 回例会(招待講演、2017年)

14 佐治木弘尚

新しい不均一系機能性触媒の開発とフロー 合成への応用

石油学会 石油化学部会 第 25 回触媒シンポジウム「新しい触媒設計・触媒技術」(招待講演、2017年)

15 <u>佐治木弘</u>尚

不均一系触媒とマイクロ波による協奏的フロー式反応場を活用したアルコール系有機 ハイドライド法の開発

静岡化学工学懇話会 静岡フォーラム (招待 講演、2017年)

16 市川智大、松尾知寛、吉村武朗、澤間 善成、門口泰也、<u>佐治木弘尚</u>

マイクロ波を利用する不均一系触媒による フロー式連続的水素製造法

第121回触媒討論会(一般講演、2018年)

17 市川智大、松尾知寛、吉村武朗、澤間 善成、門口泰也、佐<u>治木弘尚</u>

Heterogeneously-catalyzed continuous flow hydrogen production from 2-propanol as a hydrogen storage under microwave irradiation conditions

日本化学会第 98 春季年会(一般講演、2018 年)

1 8 Naoki Yasukawa, Hiroki Yokoyama, Masahiro Masuda, Yasunari Monguchi, <u>Hironao Sajiki</u>, Yoshinari Sawama

日本化学会第 98 春季年会(一般講演、2018 年)

19 市川智大,水野将弘,上田舜・大根田訓之,小田島博道,澤間善成,門口泰也,<u>佐</u>治木弘尚

マイクロ波加熱とフロー反応を利用した不均一系触媒的連続溝呂木 - Heck 反応

第 48 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(一般講演、2017年)

20 安川直樹,横山裕紀,増田眞大,門口泰也、佐治木弘尚、澤間善成

Pd/C 触媒的脱水素反応を経由する水中アレーン合成法の開発

日本化学会秋季事業第7回 CSJ 化学フェスタ (一般講演、2017年)

2 1 安川直樹,横山裕紀,増田眞大,門口泰也,佐治木弘尚,澤間善成

水中で進行するシクロヘキサジエン類の Pd/C 触媒的脱水素芳香化反応

日本プロセス化学会 2017 サマーシンポジウム (一般講演、2017年)

2 2 安川直樹、横山裕紀、増田眞大、門口泰也、<u>佐治木弘尚</u>、澤間善成

水中 Pd/C を触媒とした環状基質の脱水素型 芳香化反応

第 111 回有機合成シンポジウム (一般講演、 2017年)

[図書](計 1件)

New Horizons of Process Chemistry - Scalable Reactions and Technologies - Eds. by Kiyoshi Tomioka, Takayuki Shioiri, Hironao Sajiki

Heterogeneous Platinum Metal Catalyzed Deuterium Generation and Labeling Methods Using Hydrogen Gas and Deuterium Oxide as Key Reagents

Hironao Sajiki

29-40, Springer Nature, Singapore, 2017, ISBN: 978-981-10-3420-6

〔産業財産権〕

○出願状況(計 2件)

名称: 水素生成装置及び水素生成方法

発明者:小田島博道、 <u>佐治木弘尚</u>、門口泰

也、澤間善成、森美里、市川智大 権利者:株式会社サイダ・FDS

種類:特願

番号: 2016-235037

出願年月日:2016年12月2日

国内外の別: 国際出願(WO2018/101469A1,

2018年6月7日)

名称:装置及びこれに用いる触媒

発明者:吉村武朗、大根田訓之、 <u>佐治木弘</u> 尚、門口泰也、澤間善成、山田強、市川智大、 松尾知寛、立川拓夢、小松晃

権利者:株式会社サイダ・FDS、エヌ・イーケムキャット株式会社

種類:特願

番号:2018-102465

出願年月日:2018年5月29日

国内外の別: 国内

6.研究組織

(1)研究代表者

佐治木弘尚

研究者番号:50275096